

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

B 01 d, 13/00

C 12 g, 1/00

A 23 c, 7/00

A 23 l, 1/02

52

Deutsche Kl.:

12 d, 1/04

6 c, 1

53 e, 5

53 k, 1/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 050 917

Aktenzeichen: P 20 50 917.5

Anmeldetag: 16. Oktober 1970

Offenlegungstag: 20. April 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum Entsäuern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Holstein & Kappert Maschinenfabrik Phönix GmbH, 4600 Dortmund

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Antrag auf Nichtnennung;  
Wysocki, Günter, Dipl.-Braumeister, Dipl.-Ing., 6900 Heidelberg;  
Jensen, Johann, 4600 Dortmund

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2050917

Anmelderin:  
Holstein & Kappert  
Maschinenfabrik Phönix GmbH  
4600 Dortmund  
Juchostraße 20

P 68/43

### Verfahren und Vorrichtung zum Entsäuern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren und Vorrichtung zum partiellen Entsäuern von wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten durch geeignete Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose und mit Hilfe einer besonderen, für die Durchführung des Verfahrens entwickelten Vorrichtung.

Der Begriff "umgekehrte Osmose" ist die Bezeichnung für die Druckfiltration von wässrigen Flüssigkeiten, die Stoffe, wie Kochsalz, Härtebildner und Huminsäuren, enthalten, durch semipermeable Membranen, die so zubereitet sind, daß sie nur Wasser, aber keine anderen Stoffe durchlassen. Man hat erkannt, daß es möglich ist, unter Anwendung von mechanischem Druck, dem osmotischen Druck entgegen, der bestrebt ist gelöste Stoffe und Wasser zusammenzuhalten, mit Hilfe der halbdurchlässigen Membranen Meerwasser und brackige Grundwasser zu entsalzen und so von Kochsalz und anderen gelösten Salzen und Stoffen befreites Wasser zu erhalten.

Auch zur Konzentration von Molke, von Fruchtsäften und anderen wässrigen Lösungen ist die Anwendung der umgekehrten Osmose schon empfohlen worden.

Es wurde nun gefunden, daß man nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose durch Druckfiltration von wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmosten und anderen Fruchtsäften und selbst fertigen Weinen, sowie auch von Molke, durch semipermeable Membranen außer Wasser in einer überraschend hohen Menge in technisch durchführbarer Weise auch die Säuren entfernen kann.

Besonders wichtig ist z. B. die Entsäuerung von Traubenmosten nach dem vorliegenden Verfahren. Viele, besonders deutsche Moste haben einen relativ hohen Säuregehalt. Man ist deshalb bestrebt, das Übermaß an Säuren auf den gewünschten Gehalt zu reduzieren.

Die bisher durchgeführte Art des partiellen Entsäuerns durch Zugabe von Kalk ist wegen der Schwierigkeiten bei der Filtration sehr umständlich.

Das Entsäuern von Traubenmosten nach dem vorliegenden Verfahren hat noch den Vorteil, daß gleichzeitig eine Teilkonzentration der Moste erzielt werden kann, wenn man z.B. die Verbesserung der Weine oder die Herstellung von Süßreserve zum Süßen von Weinen anstrebt. Zwar kann das Eindicken auch in Verdampfern durchgeführt werden, jedoch wird dabei nur die Konzentrierung, auch der Säuren, aber keine Entsäuerung erreicht. Bei bereits fertigen Weinen besteht oft die Notwendigkeit, einen Teil der im Übermaß vorhandenen Säure zu entfernen. Auch das ist nach dem vorliegenden Verfahren möglich. Bei der Herstellung von Orangensaft ist die Harmonisierung des Zucker-Säure-Verhältnisses von großer Bedeutung. Da die früh geernteten Orangen normalerweise ein Übermaß an Säure aufweisen, ist eine partielle Entsäuerung von großer Bedeutung. Hier ist es möglich, das Serum nach Abtrennen des Fruchtfleisches mit Hilfe des vorliegenden Verfahrens partiell bis zu dem gewünschten Zucker-Säure-Verhältnis zu entsäuern, sodaß man nach Verschneiden des entsäuerten Anteils mit dem Fruchtfleisch einen bezüglich des Zucker-Säure-Verhältnisses harmonischen Saft erhält.

Das Verfahren ist ferner anwendbar für die Entsäuerung von Molke, insbesondere von Sauermolke, die viel Milchsäure enthält. Da die Lagerung von Sauermolkepulver wegen seiner stark hygroskopischen Eigenschaften sehr schwierig ist, kommt der Entfernung von Milchsäure große Bedeutung zu.

In der Zeitschrift "Flüssiges Obst" Nr. 36 (1969), Seite 207, ist die Rede vom Konzentrieren von Fruchtsäften mittels der umgekehrten Osmose. An dieser Stelle wird bemerkt: "Die Arbeiten mit Fruchtsäften haben gezeigt, daß mit gewissen Aromaverlusten, aber auch mit Verlusten von anderen Komponenten, wie z.B. Säuren, gerechnet werden muß". Aus der Bemerkung, daß mit gewissen Verlusten u.a. auch von Säuren gerechnet werden muß, ist für den Fachmann keinesfalls zu schließen, daß durch Druckfiltration von Fruchtsäften und anderen wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten durch semipermeable Membranen eine technisch so hervorragend brauchbare, gezielte partielle Entsäuerung durchführbar ist. Der Fachmann sollte eher davon abgehalten werden können, auf dem Wege der umgekehrten Osmose ein technisches Verfahren zum Entsäuern zu entwickeln.

Semipermeable Membranen sind Filmmembranen aus Cellulose-Derivaten, wie Estern und Äthern, z.B. aus Celluloseacetat oder Celluloseäthyläther, die durch ihre besondere Herstellungsweise eigenartige Porenstrukturen und Oberflächeneigenschaften haben.

Figur 1 zeigt ein Diagramm, aus dem der allgemeine Verfahrensablauf ersichtlich ist: Die wässrige säurehaltige Flüssigkeit wird von einer Pumpe 1 auf den erforderlichen Druck gebracht und über Leitungen in eine Verteilerplatte 2 eingegeben. Die Verteilerplatte grenzt an eine semipermeable Membran 3, durch welche die Druckfiltration nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose erfolgt. Das Filtrat, bestehend aus Wasser und den gewünschten entfernten Säureanteilen, wird durch eine poröse Stützschrift 4 aus dem Bereich der Membran abgegeben und über ein Drainagegewebe 5 dem Ablauf 6 der Vorrichtung zugeführt.

Figur 2 zeigt einen Stapel von in Serie geschalteten Verteilerplatten 2, die von einer Druckplatte 7 und einer Bodenplatte 8 über Gewindebolzen 9 und Muttern 10 unter Druck zusammengehalten werden. Die Verspannung dient nur dem Aushalten des Druckes der umgekehrten Osmose, der von der Pumpe erzeugt wird. Über eine Einbauleitung 11 wird die zu entsäuernde Flüssigkeit von der hier nicht dargestellten Pumpe zugeführt und in die erste Verteilerplatte 2 eingeleitet. Die Platte 2 ist z.B. aus korrosionsfreiem Edelstahl und weist neben dem Überlauf 12 Kanäle 13 und 14 auf, wobei die Kanäle an jeder Seite miteinander in Verbindung stehen. Der Überlauf 12 der ersten Verteilerplatte 2 ist mit dem Zulauf 11 der nächsten Verteilerplatte in Serie geschaltet. Es ist aber auch ohne weiteres möglich, von der Pumpe her gesehen, sämtliche Verteilerplatten bei Gegenanschluß parallel zu schalten.

Die Kanäle 13 und 14 jeder Verteilerplatte sind von je einer semipermeablen Membran 3 abgedeckt. Die Membranen sind zweckmäßig auswechselbar montiert, um den jeweils wechselnden Anforderungen je nach dem Einsatz der zu entsäuernden wässrigen Flüssigkeit und dem gewünschten Grad der Entsäuerung zu genügen. Auf der anderen Seite der semipermeablen Membran sind Stützringe 15 angeordnet, die einmal dazu beitragen, die Membran 3 gegenüber den Verteilerplatten

zu halten und die weiter zwei poröse Stützschiebscheiben 16 halten. Die Stützschiebscheiben je eines Stützringes 15 sind durch ein Drainagegewebe 5 voneinander getrennt. Die Kanäle im Drainagegewebe 5 münden in einen Ausflußkanal 6 für das Filtrat. Lediglich der oberste und der unterste Stützring 15 ist abweichend ausgebildet, da er an seiner zu den Stützplatten (Druckplatte 7 und Bodenplatte 8) gewandten Seite keine weitere poröse Stützschiebschicht hat.

Figur 3 zeigt noch einmal separat die Anordnung der porösen Stützschiebscheiben 16 mit dem dazwischenliegenden Drainagegewebe 5 und dem Ausflußkanal 6, der semipermeablen Membran 3 und der Verteilerplatte 2 mit Zulauf 11, Überlauf 12 und den Kanälen 13 und 14, sowie mit dem Stützring 15.

Die Platten haben zweckmäßig eine Oberflächengröße von etwa  $500 \text{ cm}^2$  bis etwa  $1000 \text{ cm}^2$ . Versuche haben ergeben, daß es bei einer Platten-größe von  $715 \text{ cm}^2$  möglich ist, das Verfahren bereits mit einer Platte durchzuführen. Es ist aber zweckmäßig, Stapel von Plattenaggregaten der in den Zeichnungen Figur 2 und Figur 3 gezeigten Anordnungen zu verwenden, die bis zu etwa 100 Einheiten betragen können.

Das Verfahren kann leicht kontinuierlich durchgeführt werden und zwar bei einem Druckbereich von etwa 20 bis etwa 250 atü. und bei einer Temperatur, die im allgemeinen im Bereich etwa der Zimmertemperatur liegt, also um 20 bis  $30^\circ\text{C}$ . Die untere Temperaturgrenze ist durch den Erstarrungspunkt der zu entsäuernden Flüssigkeit gegeben; die oberen Temperaturgrenzen sind unterschiedlich, je nach der Art der zu entsäuernden Flüssigkeit, wobei in jedem Falle darauf zu achten ist, daß eine Schädigung der zu behandelnden Flüssigkeit vermieden wird. So liegen die oberen Temperaturgrenzen für Traubenmost bei etwa  $60^\circ\text{C}$ , für Fruchtsäfte bei etwa  $40^\circ\text{C}$  und bei Molke bei etwa  $70^\circ\text{C}$ .

Die folgenden Versuchsreihen 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der partiellen Entsäuerung von Traubenmosten bei Zimmertemperatur und bei verschiedenen Drucken von 20 bis 220 atü.

Versuchsreihe 1

Gesamtsäure des Traubenmostes: 7,2 g/l

Druck atü	Zulauf ml/h	Überlauf ml	Filtrat ml	Einengungs- verhältnis	Gesamtsäure g/l Überlauf	Gesamtsäure g/l Filtrat
20	77,1	75,5	1,6	1,02	7,4	5,0
40	79,0	73,0	6,0	1,083	7,4	3,0
60	41,0	38,0	3,0	1,08	7,4	4,4
60	47,0	43,0	4,0	1,092	7,4	4,4
70	68,0	56,0	12,0	1,212	nicht	bestimmt
80	98,0	85,0	13,0	1,152	7,8	3,6
80	35,5	30,0	5,5	1,183	7,8	3,6
100	52,0	45,0	7,0	1,157	7,7	4,8
120	33,0	25,0	8,0	1,32	7,7	4,4
140	37,0	32,5	4,5	1,14	7,6	4,3
140	61,0	54,5	6,5	1,12	7,6	4,3
160	20,1	14,9	5,2	1,35	7,4	4,4
180	49,0	41,0	8,0	1,195	7,7	4,1
200	87,0	78,0	9,0	1,115	7,7	3,1
220	39,0	34,0	5,0	1,145	7,1	4,2

Versuchsreihe 2

Gesamtsäure des Traubenmostes: 7,6 g/l

20	23,0	17,5	5,5	1,315	6,8	10,2
20	42,25	39,5	2,75	1,07	7,3	12,0
20	9,0	6,5	2,5	1,38	7,3	8,4
20	20,2	16,7	3,5	1,21	7,7	6,4
20	65,8	63,3	2,5	1,04	7,6	7,2
30	13,75	10,5	3,25	1,375	8,3	4,1
30	11,5	9,7	1,8	1,19	8,3	6,6
30	19,9	18,0	1,9	1,085	7,7	5,6
30	15,25	13,5	1,75	1,13	7,7	5,5
30	26,9	25,0	1,9	1,075	7,8	nicht bestimmt

1. Verfahren zum partiellen Entsäuern von wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß diese Flüssigkeiten einer Filtration unter Druck durch semipermeable Membranen unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entsäuern kontinuierlich bei etwa 20 bis etwa 250 atü und bei Temperaturen von oberhalb des Erstarrungspunktes der Flüssigkeiten bis etwa 70°C, zweckmäßig bei Zimmertemperatur, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige säurehaltige Flüssigkeiten Traubenmoste eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige säurehaltige Flüssigkeiten Weine eingesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige säurehaltige Flüssigkeiten Fruchtsäfte eingesetzt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige säurehaltige Flüssigkeit Molke eingesetzt wird.
7. Vorrichtung zum Entsäuern von wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten, bestehend aus einer Pumpe (1), einer Verteilerplatte (2) zum Verteilen der Flüssigkeit, einer semipermeablen Membran (3), einer porösen Stützsicht (4), einem Drainagegewebe (5) und einem Ablauf (6).
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer Druckplatte (7) und einer Bodenplatte (8) mit Hilfe von Gewindebolzen (9) und Muttern (10) in mehrfacher Wiederholung Einheiten der folgenden Anordnung gestapelt sind:  
Verteilerplatte (2) mit Zulauf (11), Kanälen (13) und (14) und Überlauf (12); dann die semipermeable Membran (3), welche die Kanäle (13) und (14) jeder Verteilerplatte (2) abdeckt; weiter poröse Stützsichtscheiben (16) mit einem dazwischenliegenden Drainagegewebe (5), dessen Kanäle in einen Ausflußkanal (6) für das Filtrat münden; und schließlich Stützringe (15), die einmal

7

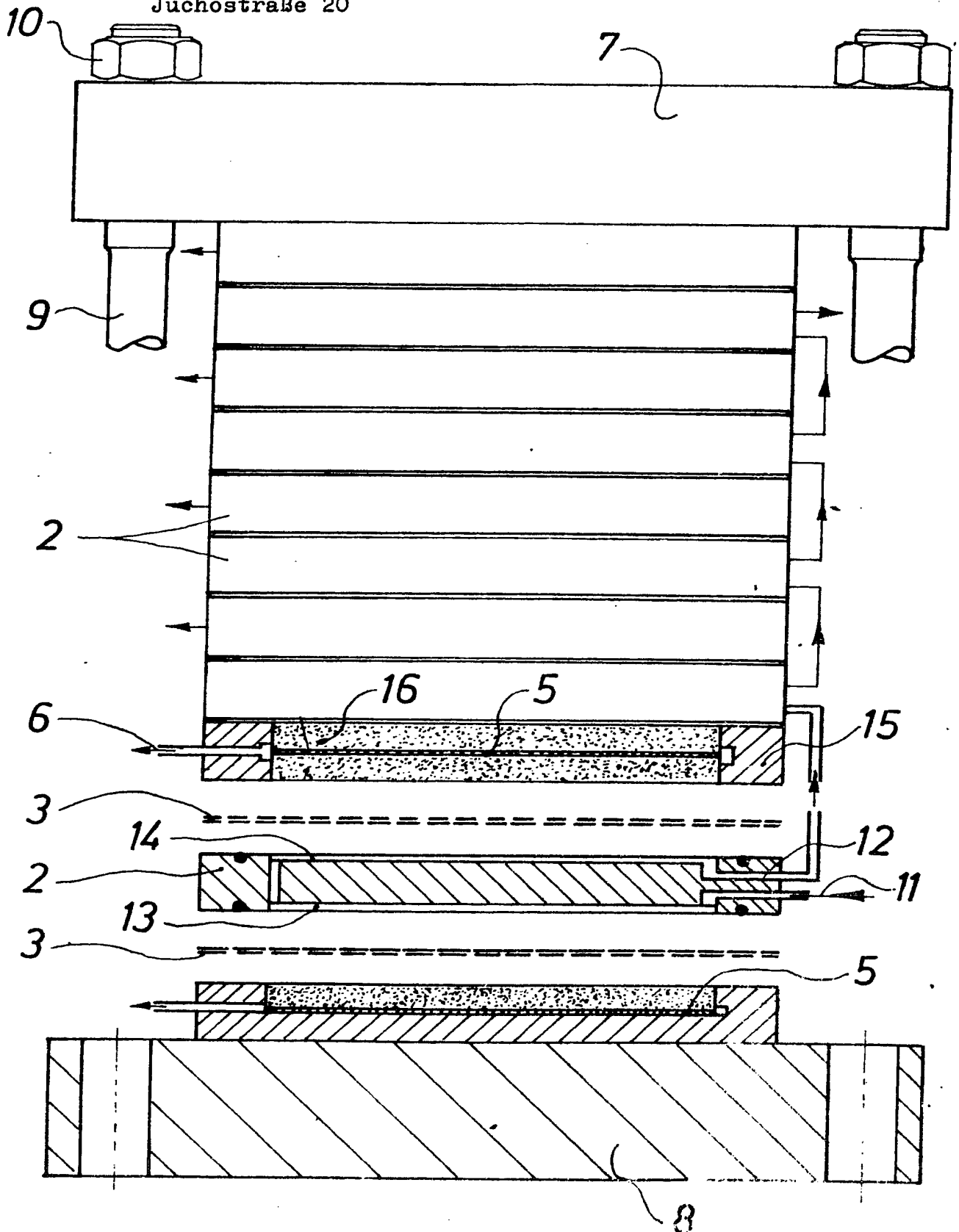
die Membran (3) gegenüber den Verteilerplatten (2) und weiter die beiden porösen Stüttschichtscheiben (16) mit dem dazwischenliegenden Drainagegewebe (5) mit dem Ausflußkanal (6) halten, wobei der oberste und der unterste Stützring insofern abweichend ausgebildet sind, als sie an der zu der Druckplatte (7) und der Bodenplatte (8) gewandten Seite keine weitere poröse Stüttschicht haben.

209817/1439

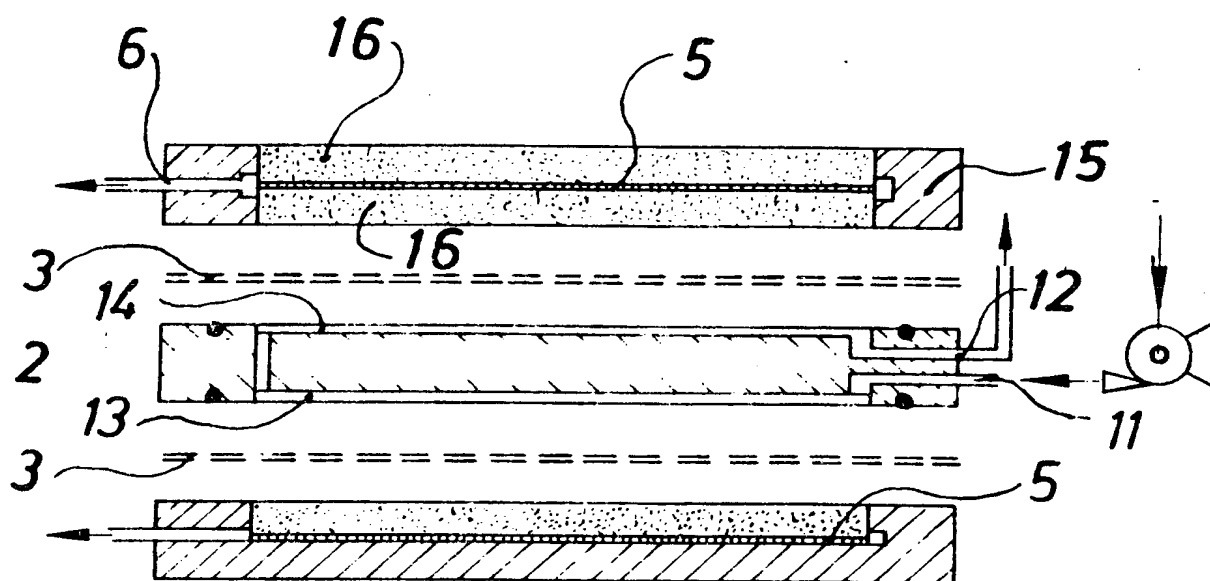


Leerseite

Holstein & Kappert  
Maschinenfabrik Phönix GmbH  
4600 Dortmund  
Juchstraße 20



Holstein & Kappert  
 Maschinenfabrik Phönix GmbH  
 4600 Dortmund  
 Juchstraße 20



Holstein & Kappert  
Maschinenfabrik Phönix GmbH  
4600 Dortmund  
Juchstraße 20

12 d 1-04

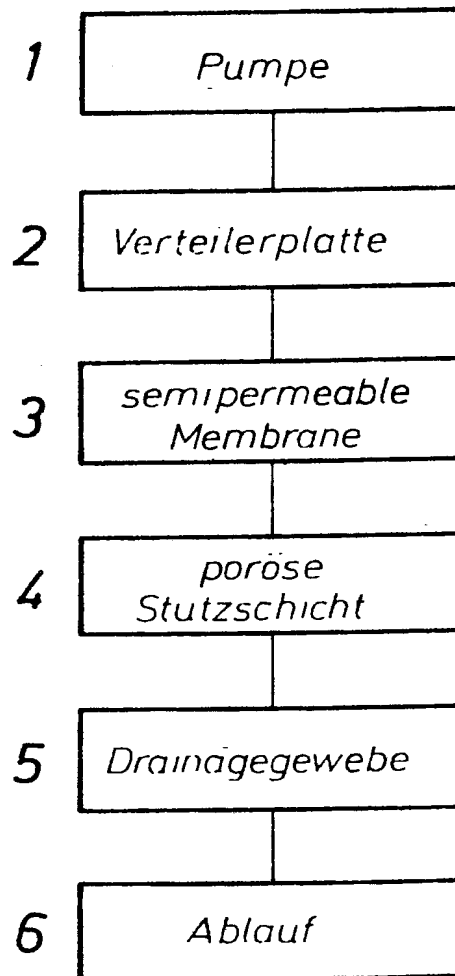
AT: 16.10.1970

OT: 20.04.1972

-M-

Fig. 1

2050917



209817/1439